

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06279693 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 10 . 94**

(51) Int. Cl

**C08L101/10**

(21) Application number: **05092299**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(22) Date of filing: **26 . 03 . 93**

(72) Inventor: **YAMAMOTO HIROTSUGU  
ITAYA NORIKO  
HIROSE MIKA  
WATABE TAKASHI  
SASAKURA HIDEFUMI  
DOI TAKAO**

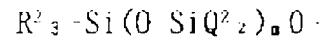
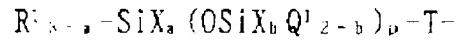
(54) **NEW POLYMER AND COMPOSITION  
CONTAINING THE SAME**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a low-modulus new polymer having specific silicon-contg. group at the end(s), etc., of its main chain, excellent in low tackiness, depth curable characteristics and adhesion, useful as a sealant, adhesive, etc.

CONSTITUTION: The objective polymer containing hydroxyl group and/or hydrolyzable group-bound silicon atoms at the end(s) or side chain of the polymer main chain consisting essentially of polyoxyalkylene. Specifically, the objective polymer contains (A) at least one silicon-contg. group of formula I [X is OH, halogen, alkoxy, etc.; R<sup>1</sup> and Q<sup>1</sup> are each (1-20C-substituted) monovalent hydrocarbon; T is (1-20C-substituted) divalent hydrocarbon; a is 2 or 3; b is 0-2; p is 0-18] and (B) at least one silicon-contg. group of formula II (R<sup>2</sup> and Q<sup>2</sup> are each the same as R<sup>1</sup>, m is 0-18) which can be separated from the polymer chain by hydrolysis into a monosilanol-contg. compound.



II

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279693

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 101/10

識別記号

L TB

府内整理番号

7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平5-92299

(71)出願人

000000044

旭硝子株式会社

(22)出願日

平成5年(1993)3月26日

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者

山本 博嗣

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者

板谷 典子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者

廣瀬 美加

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人

弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規なポリマーおよびその組成物

(57)【要約】

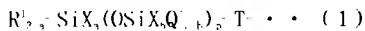
【構成】水酸基価10.0のグリセリン開始ポリプロピレンオキシドとトリメチルクロロシランを反応させ、末端水酸基のうちの28%をトリメチル化した。次に3-メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネートを添加し、残りの水酸基と反応させ、本発明のポリマーを得た。

【効果】加水分解性基が結合した珪素原子を含有する珪素含有基を少なくとも1個有し、かつ、加水分解によってポリマー鎖と分離しモノシラノール含有化合物となりうる珪素含有基を少なくとも1個有するポリマーが得られる。

## 【特許請求の範囲】

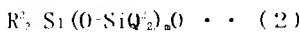
【請求項1】ポリマー主鎖の末端あるいは側鎖中に、水酸基および／または加水分解性基が結合した珪素原子を含有する珪素含有基(1)を少なくとも1個有し、かつ、加水分解によってポリマー鎖と分離しモノシラノール含有化合物となりうる珪素含有基(11)を少なくとも1個有する新規なポリマー。

【請求項2】珪素含有基(1)の構造が下記構造式(1)で示される、請求項1のポリマー。



(式中、Xは水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケノキシ基、アルオキシ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびケトキシメート基から選ばれる基、R<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Tは炭素数1～20の置換もしくは非置換の2価の炭化水素基、aは2または3、bは0、1または2、pは0～18の整数、X、R<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)

【請求項3】珪素含有基(11)の構造が下記構造式(2)で示される、請求項1のポリマー。



(式中、R<sup>2</sup>、Q<sup>2</sup>は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、mは0～18の整数、R<sup>2</sup>、Q<sup>2</sup>が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)

【請求項4】ポリマー主鎖が本質的にポリオキシアルキレンよりなる、請求項1のポリマー。

【請求項5】請求項1～4から選ばれる1のポリマーを含有する組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明の重合体はそれ自身室温硬化性組成物として、あるいはコーリング材、接着剤、コーティング材等のベースポリマーとして有用なポリマーおよびその組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】加水分解によりシロキサン結合を形成し、高分子量化あるいは架橋しうる加水分解性シリル基を有する化合物としては従来いくつかの例が知られている。たとえば、特開平3-47820号公報、特開平3-72027号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらの化合物は、その硬化体あるいはそれを含有する組成物硬化体のモルヒネスを低くすると、硬化が終了した後も表面のベトつき、すなわちタックが残り、たとえばコーリング材等のベースポリマーに用いた場合、ほこりの付着等の日地汚染を引きおこし建築物の外観を損なう原因となっていた。このタックを防止する目的で、たとえば特開平1

1-46959号公報では、加水分解性珪素含有基を有するポリマーに空気硬化性化合物を添加する技術が開示されている。しかし空気硬化性化合物は時間が経たないとその効果を発揮せず、たとえば、シーラントの施工直後のタックに関しては改善することができない。

【0004】また、特開昭6-9268号公報には分子内にシロキサン結合を形成することにより架橋しうる反応性シリコーン基を有するゴム状有機重合体と特定の構造を有し、加水分解によりモノモノシラノールを発生する化合物からなる組成物が開示されている。この方法は初期のタックを改善するために有効であるが、表面と内部の硬化速度が大きく異なるため、硬化不良や表面の皮張り現象を引き起こし、可使時間が制限されるなど使用上の大きな制約となっていた。

## 【0005】

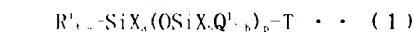
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリマー主鎖の末端あるいは側鎖中に、水酸基および／または加水分解性基が結合した珪素原子を含有する珪素含有基(1)を少なくとも1個有し、かつ同時に、加水分解によってポリマー鎖と分離しモノシラノール含有化合物となりうる珪素含有基(11)を少なくとも1個有する新規なポリマーが初期タックの改善ならびに硬化性の改良にきわめて有効であることを見いだし、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明はポリマー主鎖の末端あるいは側鎖中に、水酸基および／または加水分解性基が結合した珪素原子を含有する珪素含有基(1)を少なくとも1個有し、かつ、加水分解によってポリマー鎖と分離しモノシラノール含有化合物となりうる珪素含有基(11)を少なくとも1個有する新規なポリマーおよびその組成物に関する。

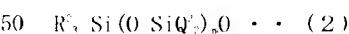
【0007】本発明におけるポリマーの主鎖構造はポリオキシアルキレンよりなることが好ましい。

【0008】ベースとなるポリマーの分子量には特に制限がないが好ましくは300～50000、特に好ましくは300～25000である。

【0009】本発明のポリマーは通常、下記構造式(2)で表される、珪素含有基(11)をまず導入し、したる後、下記構造式(1)で表される、珪素含有基(1)を導入する方法で製造することができる。



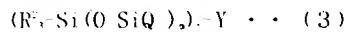
(式中、Xは水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケノキシ基、アルオキシ基、アミト基、酸アミト基、アミノオキシ基およびケトキシメート基から選ばれる基、R<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Tは炭素数1～20の置換もしくは非置換の2価の炭化水素基、aは2または3、bは0、1または2、pは0～18の整数、X、R<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)



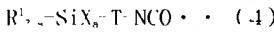
(式中、 $R^1$ 、 $Q^2$  は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 $m$ は0～18の整数。 $R^1$ 、 $Q^2$  が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)

【0010】これらの珪素含有基のポリマー鎖への導入は下記に例示する公知の方法を用いることができる。

【0011】(a) 公知の製造法によって製造した水酸基を有するポリオキシアルキレン(A)に、(A)中の水酸基の等モル以下の下記一般式(3)で示される有機珪素化合物を加えて、脱ハロゲン化水素反応、脱水素反応または配位子交換反応等によって水酸基と反応させ、ポリマー中に珪素含有基(11)を導入し、かかる後、たとえば下記一般式(4)で示される有機珪素化合物を反応させて、珪素含有基をウレタン結合を介して導入する方法。

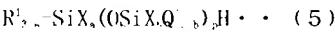


(式中、 $R^1$ 、 $Q^2$  は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 $Y$ は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アシルオキシ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、イソシアネート基およびケトキシメート基から選ばれる基、 $n$ は1または2、 $m$ は0～18の整数。 $R^1$ 、 $Q^2$  が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)



(式中、 $X$ は水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケノキシ基、アシルオキシ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびケトキシメート基から選ばれる基、 $R^1$  は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 $T$ は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 $a$ は2または3の整数。 $X$ 、 $R^1$  が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)

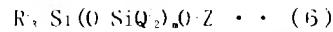
【0012】(b) 公知の製造法によって製造した炭素-炭素二重結合および水酸基を同時に有するポリオキシアルキレン(B)に、上記一般式(3)で示される有機珪素化合物を加えて、(B)中の水酸基と脱ハロゲン化水素反応、脱水素反応または配位子交換反応、等によって反応させ、ポリマー中に珪素含有基(11)を導入し、かかる後、(B)中の炭素-炭素二重結合に下記一般式(5)で示される有機珪素化合物を触媒の存在下で付加反応により導入せしめる方法。



(式中、 $X$ は水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケノキシ基、アシルオキシ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびケトキシメート基から選ばれる基、 $R^1$ 、 $Q^2$  は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 $a$ は2または3、 $b$ は0、1または2、 $p$ は0～18の整数。 $X$ 、 $R^1$ 、 $Q^2$  が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)

【0013】(c) 公知の製造法によって製造した炭素-炭素二重結合を末端に有するポリオキシアルキレン(C)に、(C)中の二重結合の等モル以下の下記一般

式(6)で示される炭素-炭素二重結合を含む有機珪素化合物を、1分子中に水素-珪素結合を2個以上含む化合物と触媒の存在下で反応させて、珪素含有基(11)を導入し、かかる後、残る(C)中の炭素-炭素二重結合に上記一般式(5)で示される有機珪素化合物を触媒の存在下で付加反応により導入せしめる方法。



(式中、 $R^1$ 、 $Q^2$  は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 $Z$ は炭素-炭素二重結合を少なくとも1個含む炭素数2～26の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 $m$ は0～18の整数。 $R^1$ 、 $Q^2$  が複数ある場合は互いに異なっていてもよい。)

【0014】上記一般式(3)で示される珪素化合物はいわゆるシリル化剤として公知のものを用いることができる。若干の例を示せば、トリメチルクロロシリラン、トリメチルジメチルクロロシリラン、トリエチルクロロシリラン、トリイソブロピルクロロシリラン、トリブニルクロロシリラン、 $C_1 C_2 H_5 (CH_3)_2 SiCl$ 、トリメチルヨードシリラン等のハロゲノシリラン類、トリメチルメトキシシリラン、トリメチルエトキシシリラン、トリメチルアキシシリラン等のアルコキシシリラン類、 $\gamma$ -キサメチルジシラザン、トリメチルシリルシエチルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシリルアミン類、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、 $N$ -トリメチルシリルアセトアミド等のシリルアミド類、ケテン- $O$ -メチル- $O$ -トリメチルシリルアセタール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート等があげられるが、コストの点でトリメチルクロロシリラン、 $\gamma$ -キサメチルジシラザンが特に好ましい。

【0015】一般式(4)で示される有機珪素化合物としてはたとえば3-メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、3-メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、3-トリメトキシシリルイソシアネートのようなイソシアネート基含有のシリラン類が使用できる。

【0016】一般式(5)で示される有機珪素化合物としてはたとえばメチルジメトキシシリラン、メチルジエトキシシリランのようなアルキルジアルコキシシリラン類、トリメトキシシリラン、トリエトキシシリランのようなトリアルコキシリラン類が使用できる。

【0017】一般式(6)で示される有機珪素化合物としては、トリメチルアリオキシシリラン等のシリル化アリルエーテル類、2-トリメチルシリオキシエチルアクリレート、2-トリメチルシリオキシプロピルアクリレート等のアクリレート類、2-トリメチルシリオキシエチルメタクリレート、2-トリメチルシリオキシプロピルメタクリレート等のメタクリレート類、トリメチルビニロキシシリラン、4-トリメチルシリオキシシリルビニルエーテル等のシリル化ビニルエーテル類などが使用できる。

【0018】本発明の、ポリマーはそれ自身、湿分により加水分解および高分子化反応を起こし防水剤や接着剤として有用な硬化体や高分子体を与える。しかし、該ポリマーに、公知の加水分解性珪素含有基含有有機化合物や種々の充填剤、可塑剤、添加剤等を添加した組成物としても利用することができる。

【0019】公知の加水分解性シリル基含有有機化合物としては、たとえば特開平3-17820号公報、特開平3-72027号公報、特開平3-79627号公報、特公昭63-25001、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている。

【0020】充填剤としては、アルミニウムシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸およびカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ヒントナイト、有機ヒントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスバーレーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填剤が使用できる。

【0021】可塑剤としては、ジオクチルフタレート(DOP)、ジオクチルフタレート、ジオクチルジルクレート等のフタル酸エステル類；アンビン酸ジオクチル、コハク酸イソデニル、セバシン酸ジオクチル、オレイン酸ジオクチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ベンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0022】添加剤としては、シランカップリング材、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

### 【0023】

#### 【実施例】

【実施例1】水酸基価10.0のグリセリン開始ポリプロピレンオキシド付加体100重量部(以下、部と略す)とトリエチルアミン0.54部を導入管と攪拌装置つきの加圧式反応器に仕込み、窒素で置換した後、60℃に昇温した。このものにトリメチルクロロシリラン0.6部を1時間かけて添加した後、100℃に昇温し、この温度に3時間保った。混合物をヘキサン100部で希釈し、濾過してアミン塩を除去した。ヘキサンを留去した後、<sup>1</sup>H-NMRにてトリメチルシリル化率を調べたところ末端水酸基のうち、28%がトリメチルシリル化されていた。

【0024】さらにこのトリメチルシリル化ポリプロピレンオキシド100部に対し2.2部の3-メチルシメチキシリルプロピルイソシアネート(信越化学製KB M-9207)を加え80℃に昇温し残存イソシアネート

トが検出されなくなるまで反応させ、本発明のポリマーを得た。

【0025】【実施例2】水酸基価3.3.7のグリセリン開始ポリプロピレンオキシド付加体100部とトリエチルアミン3.04部を導入管と攪拌装置つきの加圧式反応器に仕込み、窒素で置換した後、60℃に昇温した。このものにトリメチルクロロシリラン2.59部を1時間かけて添加した後、100℃に昇温し、この温度に3時間保った。混合物をヘキサン100部で希釈し、濾過してアミン塩を除去した。ヘキサンを留去した後、<sup>1</sup>H-NMRにてトリメチルシリル化率を調べたところ末端水酸基のうち、35%がトリメチルシリル化されていた。

【0026】さらにこのトリメチルシリル化ポリプロピレンオキシド100部に対し6.6部の3-メチルシメチキシリルプロピルイソシアネート(信越化学製KB M-9207)を加え80℃に昇温し残存イソシアネートが検出されなくなるまで反応させ、本発明のポリマーを得た。

【0027】【実施例3】水酸基価3.3.7のグリセリン開始ポリプロピレンオキシド付加体の末端水酸基のうち、6.3%がアリル化されたポリオール(不飽和度0.38mmol/L/g、水酸基価12.5)100部とトリエチルアミン2.85部を導入管と攪拌装置つきの加圧式反応器に仕込み、窒素で置換した後、60℃に昇温した。このものにトリメチルクロロシリラン3.21部を1時間かけて添加した後、100℃に昇温し、この温度に3時間保った。混合物をヘキサン100部で希釈し、濾過してアミン塩を除去した。ヘキサンを留去した後、<sup>1</sup>H-NMRにてトリメチル化率を調べたところ末端水酸基のうち、8.4%がトリメチルシリル化されていた。

【0028】さらにこのトリメチルシリル化ポリプロピレンオキシド100部に対し塩化白金酸のイソプロパノール溶液(濃度10重量%)0.02部とメチルシメチキシリラン3.3部を加え、70℃で6時間反応せしめた。これを70℃、1Torrにて1時間かけて脱気して、本発明のポリマーを得た。得られたものの不飽和度は0.04meq/gでありポリオール中のアリル基の9.0%がハイドロシリレーションによりシリル化されていた。

【0029】【実施例4】水酸基価1.97のベンタエリスリトール開始ポリプロピレンオキシド付加体の末端水酸基のうち、4.7%がアリル化されたポリオール(不饱和度1.50mmol/L/g、水酸基価9.8.0)100部と2.8%ナトリウムメチキシリルメタノール溶液3.3.7部を導入管と攪拌装置つきの加圧式反応器に仕込み、窒素で置換した後、110℃、1Torrにて10時間かけてメタノールを留去した。このものにトリメチルクロロシリラン19.0部を1時間かけて添加した後、100℃に昇温し、この温度に3時間保った。このものを濾

過して副成塩を除去した後、<sup>1</sup>H-NMRにてトリメチルシリル化率を調べたところ末端水酸基のうち、9.3%がトリメチルシリル化されていた。

【0030】さらにこのトリメチルシリル化ポリプロピレンオキシド100部に対し塩化白金酸のイソプロパノール溶液（濃度10重量%）0.02部とメチルジメトキシシラン3.9部を加え、70°Cで6時間反応せしめた。これを70°C、1Torrで1時間かけて脱気して、本発明のポリマーを得た。得られたものの不饱和度は0.10meq/gでありポリオール中のアリル基の9.3%がハイドロシリレーションによりシリル化されていた。

【0031】【実施例5】アリルアルコール開始のポリプロピレンオキシド（水酸基価14.0、不饱和度0.25）100部とトリエチルアミン2.67部を導入管と攪拌装置つきの加圧式反応器に仕込み、窒素で置換した後、60°Cに昇温した。このものにトリメチルクロロシラン3.05部を1時間かけて添加した後、100°Cに昇温し、この温度に3時間保った。混合物をヘキサン100部で希釈し、濾過してアミン塩を除去した。ヘキサンを留去した後、<sup>1</sup>H-NMRにてトリメチルシリル化率を調べたところ末端水酸基のうち、8.8%がトリメチルシリル化されていた。

【0032】さらにこのトリメチルシリル化ポリプロピレンオキシド100部に対し塩化白金酸のイソプロパノール溶液（濃度10重量%）0.02部とメチルジメトキシシラン2.7部を加え、70°Cで6時間反応せしめた。これを70°C、1Torrで1時間かけて脱気して、本発明のポリマーを得た。得られたものの不饱和度は0.02meq/gでありアリル基の9.2%がハイドロシリレーションによりシリル化されていた。

【0033】【比較合成例1】水酸基価3.7のグリセリン開始ポリプロピレンオキシド付加体の末端水酸基のうち、5.3%がアリル化されたポリオール（不饱和度0.31mmol/g、水酸基価15.8）100部を窒素で置換した後、塩化白金酸のイソプロパノール溶液（濃度10重量%）0.02部とメチルジメトキシシラン3.3部を加え、70°Cで6時間反応せしめた。これを70°C、1Torrで1時間かけて脱気して、加水分解性基が結合した珪素原子を含有する珪素含有基のみを有するポリマーを得た。得られたものの不饱和度は0.06meq/gでありポリオール中のアリル基の8.1%がハイドロシリレーションによりシリル化されていた。

【0034】【比較合成例2】水酸基価19.7のヘキセリスリトール開始ポリプロピレンオキシド付加体の末端水酸基のうち、4.7%がアリル化されたポリオール（不饱和度1.50mmol/g、水酸基価9.8.0）100部と28%ナトリウムメトキシメタノール溶液3.3.7部を導入管と攪拌装置つきの加圧式反応器に仕込み、窒素で置換した後、110°C、1Torrにて1

0時間かけてメタノールを留去した。このものにトリメチルクロロシラン19.0部を1時間かけて添加した後、100°Cに昇温し、この温度に3時間保った。このものを濾過して副成塩を除去し、加水分解によりポリマー鎖と分離しモノシラノール含有化合物となりうる珪素含有基のみを有するポリマーを得た。<sup>1</sup>H-NMRにてトリメチルシリル化率を調べたところ末端水酸基のうち、9.3%がトリメチルシリル化されていた。

【0035】【実施例6～13、比較例1～4】表1に示すポリマー100部に対し、膠質炭酸カルシウム（白石工業製白艶化CCR）120部、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム製ホワイトンSB）20部、DOP5.5部、水添ヒマツ油（楠本化成製ディスパロン#305）3部、酸化チタン（石原産業製タイベックR-820）5部を加え、3本ロールで練った。このもの100部に対し、ジオキチル酸スズ26.3部、ラウリルアミン8.7部、DOP6.5部からなる混合物4部を加え、攪拌して組成物とした。

【0036】この組成物を、縦3cm、横10cm、深さ1cmの容器に入れ、20°C、65%湿度下に置き、1日後、3日後、7日後および14日後の表面タックを指触により評価した。同時に深部硬化性の評価のため、高分子計器製DD2型硬度計を用いて硬度を測定し硬度変化をみた。

【0037】一方、同じ組成物から、縦20cm、横13cm、厚さ2mmのバーを作成し20°C、65%湿度下で14日養生した後、JIS6303の引張り試験によって、強度物性、すなわち、50%モジュラス（単位：kg/cm<sup>2</sup>）、破断強度（単位：kg/cm<sup>2</sup>）、伸度（単位：%）を測定した。比較例1～3では加水分解性シリル基のみを有するポリマーを用いて実施例6～13と同様の試験を行った。比較例4では加水分解性シリル基のみを有するポリマーに、加水分解によりモノシラノールを発生させうる珪素含有基のみを有する化合物を添加したもの用いて実施例6～13と同様の試験を行った。

【0038】以上の結果を表1～表3にまとめて示す。ただしタックの評価は次のとおりである。（○）：タックがない、（△）：ほんのタックがない、△：ややタックがある、（×）：タックがある。

【0039】また、使用したポリマーA～Cは次のとおりである。

ポリマーA：分子量20000、3官能のポリプロピレンオキシドの末端の85%をメトキシメチルシリル化したポリマー。

ポリマーB：分子量17000、2官能のポリプロピレンオキシドの末端の93%をメトキシメチルシリル化したポリマー。

ポリマーC：分子量17000、2官能のポリプロピレンオキシドの末端の68%をメトキシメチルシリル化

したポリマー。

【0040】

\*【表1】

\*

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリマー					
実施例1	100	50			
実施例2			100	80	
A		50		20	
硬度(タック評価)					
1日後	28(○)	40(○)	34(○)	41(○)	
3日後	30(○)	42(○)	35(○)	41(○)	
7日後	30(○)	43(○)	35(○)	42(○)	
14日後	31(○)	43(○)	35(○)	42(○)	
物性	モジュラス	0.8	1.8	1.3	1.6
	破断強度	4.8	6.2	6.8	7.1
	伸度	380	200	410	300

【0041】

【表2】

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
ポリマー					
実施例3	100				
実施例4		7			
実施例5			20	40	
A			80		
B				60	
C		93			
硬度(タック評価)					
1日後	30(○)	32(○)	38(○)	23(○)	
3日後	34(○)	35(○)	41(○)	32(○)	
7日後	34(○)	35(○)	42(○)	34(○)	
14日後	34(○)	36(○)	42(○)	36(○)	
物性	モジュラス	1.0	1.1	1.8	1.2
	破断強度	6.2	5.2	5.8	6.2
	伸度	480	360	280	480

【0042】

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリマー					
比較合成例1			100		
比較合成例2				7	
A	100				
C		100		93	
硬度(タック評価)					
1日後	58 (◎)	32 (×)	42 (△)	3 (×)	
3日後	62 (◎)	33 (×)	45 (△)	9 (×)	
7日後	62 (◎)	33 (×)	45 (△)	13 (×)	
14日後	63 (◎)	33 (×)	45 (△)	23 (×)	
物性	モジュラス	3. 2	0. 9	2. 3	0. 7
	破断強度	7. 7	3. 6	7. 4	2. 8
	伸度	200	390	300	310

【0043】実施例6～13に示すとおり、本出願のポリマーを使用することにより、硬化体のモジュラスを上げることなく、また深部硬化性を損なうことなく初期のタックを改善することができる。

【0044】実施例6～13の組成物に比して、比較例1～3の組成物では低モジュラスと低タックは両立しておらず、比較例4の組成物では最終硬度に至るのに、7\*

\* 日間以上を要しており深部硬化性に劣ることがわかる。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明により表面の低タック性、深部硬化性、基材との密着性に優れ、かつ低モジュラスの室温硬化性組成物として特にシーリング材、接着剤、コーティング材等に有用な、ポリマーおよびその組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

※ (72)発明者 笹倉 英史

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 上居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内